

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 37 26 479 A 1**

⑤ Int. Cl. 4:
C 04 B 35/00
C 04 B 35/48
C 04 B 35/64
B 05 D 1/06
G 01 N 27/50

⑳ Aktenzeichen: P 37 26 479.6
㉑ Anmeldetag: 8. 8. 87
㉒ Offenlegungstag: 16. 2. 89

DE 37 26 479 A 1

㉓ Anmelder:

Robert Bosch GmbH, 7000 Stuttgart, DE

㉔ Erfinder:

Friese, Karl-Hermann, Dipl.-Phys. Dr., 7250
Leonberg, DE; Grünwald, Werner, Dipl.-Phys. Dr.,
7016 Gerlingen, DE; Wiedenmann, Hans-Martin,
Dipl.-Phys. Dr., 7000 Stuttgart, DE

⑤4 Verfahren zur Erzeugung von elektrisch-isolierenden Bereichen oder Schichten in oder auf O²-Ionen leitenden Festelektrolytsubstraten sowie Zusammensetzung zur Durchführung des Verfahrens

Es werden ein Verfahren und eine Zusammensetzung zur Erzeugung von elektrisch-isolierenden Bereichen oder Schichten in oder auf O²-Ionen leitenden, mit 3- oder niedrigerwertigen Kationen dotierten Festelektrolyten vorgeschlagen. Gekennzeichnet ist das Verfahren dadurch, daß man auf die elektrisch zu isolierenden Bereiche des Festelektrolyten eine Suspension oder Paste mit einer Verbindung mit einem oder mehreren 5- oder höherwertigen Kationen aufträgt und die 5- oder höherwertigen Kationen durch Erhitzen in den Festelektrolyten eindiffundieren läßt. Das Verfahren kann vorteilhaft angewendet werden, wenn solche Verbindungen mit 5- oder höherwertigen Kationen Suspensionen oder Pasten für z. B. Leiterbahnen oder Durchkontaktierungen zugesetzt werden, um die sich herum beim Sinterprozeß eine Isolationsschicht bilden soll. Das Verfahren läßt sich mit besonderem Vorteil zur Herstellung von Sauerstoffsonden für die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in Gasen, insbesondere in den Abgasen von Brennkraftmaschinen anwenden.

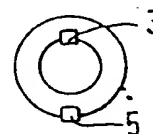
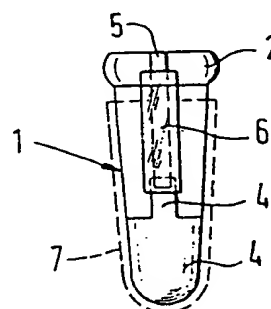


FIG. 1



DE 37 26 479 A 1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von elektrisch-isolierenden Bereichen oder Schichten in oder auf O^{2-} -Ionen leitenden, mit 3- oder niedrigerwertigen Kationen dotierten Festelektrolyten insbesondere von Sauerstoffsonden, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die elektrisch zu isolierenden Bereiche des Festelektrolytsubstrates eine Suspension oder Paste mit mindestens einer Verbindung mit einem oder verschiedenen 5- oder höherwertigen Kationen aufträgt und die 5- oder höherwertigen Kationen durch Erhitzen in das Festelektrolytsubstrat eindiffundieren läßt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die zu isolierenden Bereiche des Festelektrolytsubstrates eine Suspension oder Paste aus einem Oxid, Mischoxid oder Salz oder einer metallorganischen Verbindung eines 5- oder höherwertigen Metalles, das bzw. die sich thermisch oder chemisch zu Oxiden eines 5- oder höherwertigen Metalles umsetzen lassen, aufträgt und so lange erhitzt, bis in das Festelektrolytsubstrat eine zur Ausbildung einer elektrisch isolierenden Schicht ausreichende Menge an 5- oder höherwertigen Kationen eindiffundiert ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Paste oder Suspension verwendet, die Nb_2O_5 und/oder ein Mischoxid des Nb_2O_5 sowie ggf. Zusätze zur Verbesserung der Haftung der zu erzeugenden Schichten enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als die Haftung verbessernde Zusätze Al_2O_3 , ZrO_2 oder Silikate verwendet.
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Suspension oder Paste auf elektrisch zu isolierende Bereiche einer für die Herstellung einer nach dem Siebdruckverfahren herstellbaren Planarsonde bestimmten Festelektrolytfolie aufträgt.
6. Verfahren nach Ansprüchen 1–2, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Erzeugung von elektrisch isolierenden Bereichen in den Durchkontaktierungslöchern von Planarsonden die Durchkontaktierungslöcher beschichtet und das Festelektrolytsubstrat ggf. nach Aufbringen von Dickschichtheizleitern, Elektroden-schichten, Isolationsschichten und dergl. auf die Sintertemperatur des Festelektrolytsubstrates erhitzt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Beschichtung der Durchkontaktierungslöcher eine Paste verwendet, deren Feststoff-Bestandteile aus Pt-Pulver, Nb_2O_5 -Pulver und gegebenenfalls ZrO_2 - und/oder Al_2O_3 -Pulver besteht.
8. Zusammensetzung in Form einer Suspension oder Paste zur Durchführung des Verfahrens nach Ansprüchen 1 bis 7, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung mit einem oder verschiedenen 5- oder höherwertigen Kationen.
9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf 100 Gewichtsteile eines Edelmetallpulvers, insbesondere Platin-, Platin/Rhodium- oder Palladium/Platin-Pulvers enthält:
 - (a) 5 bis 40 Gew.-Teile mindestens einer Verbindung mit einem oder mehreren 5- oder höherwertigen Kationen,

- (b) 3 bis 30 Gew.-Teile eines Haftverbesserers, insbesondere ZrO_2 und/oder Al_2O_3 ,
 - (c) 2 bis 15 Gew.-Teile eines organischen Binders,
 - (d) bis zu 10 Gew.-Teile eines Weichmachers sowie
 - (e) bis zu 60 Gew.-Teile eines organischen Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches für die Komponenten (c) und (d)
10. Zusammensetzung nach Ansprüchen 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Verbindung mit einem 5wertigen Kation Nb_2O_5 enthält.

Beschreibung

Stand der Technik

Es ist allgemein bekannt, keramische Formkörper auf Basis von ZrO_2 , CeO_2 , HfO_2 und ThO_2 als Festelektrolytsubstrate zu verwenden. Eine große technische Bedeutung haben derartige Festelektrolytsubstrate z. B. bei der Herstellung der verschiedenen Typen von elektrochemischen Meßfühlern und Sonden für die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in Gasen erlangt. Der Grund, weshalb ZrO_2 -, CeO_2 -, HfO_2 - und ThO_2 -Formkörper als Festelektrolyte verwendbar sind, beruht auf dem Vorhandensein von Sauerstoffionenleerstellen als Folge des Zusatzes von Stabilisatoren, wie z. B. Ca^{2+} und Y^{3+} . Ein gewisses Problem bei der Herstellung elektrochemischer Meßfühler und Sonden für die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in Gasen, insbesondere in den Abgasen von Brennkraftmaschinen, besteht darin, daß die Festelektrolytsubstrate vor einer elektrolitischen Zersetzung infolge einer zu hohen Strombelastung oder vor Kurzschlüssen bzw. vor einer Kopplung verschiedener galvanischer Kreise durch Anordnung von isolierenden Zwischenschichten geschützt werden müssen. So ist es z. B. bekannt, als isolierende Zwischenschichten keramische Aluminiumoxidschichten zu verwenden. Aus der GB-PS 10 48 069 und der EP-A 01 15 148 ist es ferner bekannt, den elektrischen Widerstand keramischer Materialien auf Basis von ZrO_2 , HfO_2 , CeO_2 bzw. ThO_2 durch Einbau von fünfwertigen Metallionen, wie z. B. Nb^{5+} - und Ta^{5+} -Ionen in das Wirtsgitter zu erhöhen. Es ist ferner bekannt, z. B. aus der EP-A 01 88 900 und der DE-OS 30 17 947, ausgehend von Festelektrolytfolien planare Sonden und Meßfühler nach dem Siebdruckverfahren herzustellen.

Nachteilig an der Anbringung von elektrisch-isolierenden Zwischenschichten und/oder einer Isolation von Durchkontaktierungen durch Einbringen einer Aluminiumoxidisolationsschicht ist, daß hierzu zusätzliche zeitaufwendige Beschichtungs- und Trocknungsstufen erforderlich sind. Schwierig ist ferner die Anpassung der Schwindungskurven. Auch führen die Unterschiede in den Wärmeausdehnungskoeffizienten von Al_2O_3 bzw. ZrO_2 , HfO_2 , CeO_2 und ThO_2 zu Problemen, weshalb sich Al_2O_3 -Isolationsschichten nur porös ausführen lassen. Dies beeinträchtigt aber sowohl die elektrische Isolation selbst als auch die Haftfestigkeit und die eigene mechanische Festigkeit des Schichtsystems.

Vorteile der Erfindung

Das erfindungsgemäße Verfahren mit den kennzeichnenden Merkmalen des Hauptanspruches hat demgegenüber den Vorteil, daß es ein besonders rationelles

Verfahren zur Erzeugung von elektrisch-isolierenden Bereichen oder Schichten in einem Festelektrolytsubstrat darstellt. Die Erfindung ermöglicht die Erzeugung von elektrisch-isolierenden Bereichen oder Zwischenschichten in einfacher Weise dadurch, daß man den zur Erzeugung der elektrisch-isolierenden Bereiche oder Zwischenschichten verwendeten Materialien, z. B. Leiterbahn- bzw. Durchkontaktierungsmaterialien, eine oder mehrere Verbindungen mit einem 5- oder höherwertigen Kation zusetzt, wobei die Bedingungen zur Erzeugung der Schicht bzw. des Bereiches so gewählt werden, daß diese Kationen in die mit 3- oder niedrigerwertigen Kationen dotierten Festelektrolyten eindiffundieren, dort in einer Übergangszone nach Erreichen einer mittleren Wertigkeitsstufe von 4 aller beteiligten Kationen die O^{2-} -Ionen-Leerstellenkonzentration gegen 0 absenken und so die O^{2-} -Ionenleitfähigkeit unterdrücken.

Erfindungsgemäß wird somit die hohe O^{2-} -Ionenleitfähigkeit von oxidischen Festelektrolyten mit 4wertigen Kationen, wie Zr^{4+} oder Hf^{4+} , und 3- oder niedrigerwertigen Kationen wie z. B. Y^{3+} oder Ca^{2+} , durch zusätzlichen Einbau von 5- oder höherwertigen Kationen, z. B. Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} oder Mo^{6+} durch Eindiffundieren in das Festelektrolytwirtsgitter vermindert, so daß das Material aufgrund des Mangels an O^{2-} -Leerstellen elektrisch isolierend wird. Der hohe Isolationswiderstand bleibt dabei auch noch erhalten, wenn die 5- oder höherwertigen Kationen den Effekt der 3- oder niedrigerwertigen Kationen um den Faktor 2 überkompensieren. Dies bedeutet, daß sich durch das erfindungsgemäße Verfahren ausreichend dicke Isolationsschichten durch Eindiffundierenlassen von 5- oder höherwertigen Kationen in oxidische Festelektrolyte, insbesondere auf Basis ZrO_2 , HfO_2 , CeO_2 , ThO_2 und vorzugsweise mit Yttrium stabilisiertem Zirkoniumdioxid (YSZ) erzielen lassen.

Durch die in den Unteransprüchen aufgeführten Maßnahmen sind vorteilhafte Weiterbildungen und Verbesserungen des im Hauptanspruch angegebenen Verfahrens möglich.

In vorteilhafter Weise ermöglicht die Erfindung beispielsweise eine besonders rationelle Erzeugung von elektrisch isolierenden Bereichen bei Durchkontaktierungen sowie ferner z. B. ein besonders rationelles Verfahren zur Erzeugung elektrisch isolierter Leiterbahnen bei der Herstellung von nach dem Siebdruckverfahren herstellbaren Planarsonden, ausgehend von Festelektrolytfolien, da hierbei keine zusätzlichen Verfahrensschritte erforderlich sind. Dabei tritt nur eine sehr geringe Gefährdung durch Fehlstellen im Isolationsschichtsystem auf, da Wärmeausdehnungskoeffizienten von Isolationsschicht und Festelektrolyt praktisch gleich groß sind und sich die Zusammensetzung im Schichtsystem gleitend ändert und sich die Schichtstärke der Isolationsschicht bei mechanischer Beanspruchung vor dem Sinterprozeß, z. B. bei Laminierprozessen, gar nicht verändern kann.

Den bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendeten Pasten oder Suspensionen, z. B. für die Beschichtung von Kontaktierungsöffnungen oder zur Ausbildung von Leiterbahnen, können als Lieferanten für die 5wertigen oder höherwertigen Kationen Oxide, wie z. B. Nb_2O_5 , Ta_2O_5 oder Mischoxide, z. B. $ZrO_2 \cdot 12 Nb_2O_5$ oder entsprechende Salze oder metallorganische Verbindungen zugesetzt werden, die sich auf thermischem Wege oder auch auf chemischem Wege in Oxide überführen lassen. Eine ausreichende

Diffusion der Kationen in den Festelektrolyten wird durch Auswahl feindisperser Rohstoffe bzw. durch eine entsprechend wirksame mechanische Aufbereitung, z. B. Mahlung der Zusätze in den für die Ausbildung der Schichten oder Bereiche verwendeten Materialien gewährleistet.

Die z. B. zur Ausbildung von Leiterbahnen oder Durchkontaktierungsschichten verwendeten Pasten oder Suspensionen werden vorzugsweise auf bzw. in die Festelektrolytsubstrate eingebracht, bevor diese fertig gesintert werden, weil so die Diffusion der 5- oder höherwertigen Kationen in den Festelektrolyten beim Sinterprozeß begünstigt wird.

In vorteilhafter Weise können den Beschichtungsmaterialien, z. B. solchen, die zur Ausbildung von Leiterbahnen oder Durchkontaktierungsbeschichtungen verwendet werden, außer Elektronen leitenden, vorzugsweise metallischen Komponenten wie z. B. pulverförmigem Pt, und den Lieferanten für die 5- oder höherwertigen Kationen weitere Zusätze einverleibt werden, z. B. solche, welche die Haftung zwischen Festelektrolytsubstrat und aufgetragener Schicht, z. B. Leiterbahnschicht oder Durchkontaktierungsschicht verbessern. Hierfür geeignet sind z. B. Al_2O_3 , ZrO_2 und Silikate, wobei jedoch darauf zu achten ist, daß derartige Zusätze die erfindungsgemäßen Zusätze nicht unter Bildung reaktionsträger Zusätze aufzehren. Solche Zusätze können außerdem dazu dienen, die wenn auch geringe O^{2-} -Ionenleitfähigkeit von Nb_2O_5 , das in reiner oder hochkonzentrierter Form aufgrund einer unvollständig ablaufenden Diffusionsreaktion erhalten bleibt, weitgehend zu unterdrücken. Dies gelingt besonders wirksam mit ZrO_2 -Zusätzen. Verwiesen wird in diesem Zusammenhang auf die Literaturstelle M. K. Paria und H. S. Maiti, "Electrical conduction in $\alpha-Nb_2O_5$ doped with ZrO_2 ", veröffentlicht in "Journal of Materials Science Letters" 3 (1984), S. 1039—1042.

Zur Bereitung der Pasten und Suspensionen können ferner z. B. organische Bindemittel, z. B. Polyvinylbutyral, ferner Weichmacher, z. B. Dibutylphthalat und organische Lösungsmittel, z. B. Butylcarbitol sowie Wasser eingesetzt werden. Die im Einzelfalle optimalen Mengen an Zusatzstoffen zur Erzielung einer geeigneten Konsistenz der Pasten richten sich nach der angewandten Beschichtungstechnik. Sie lassen sich leicht empirisch ermitteln. Üblicherweise liegt der Bindergehalt in einer Siebdruckpaste bei etwa 4 bis 15 Gew.-%.

Um eine ausreichende Diffusion der 5- und höherwertigen Kationen in dem Festelektrolytsubstrat zu erreichen, wird das beschichtete Substrat, gegebenenfalls nach Durchführung weiterer Behandlungs- und/oder Verarbeitungsschritte, durch Erhitzen auf Temperaturen bis zu etwa $1600^\circ C$, bei YSZ-Keramik vorzugsweise 1350 bis $1500^\circ C$ gesintert. Die Sinterdauer kann bis zu etwa 40 Stunden betragen und in verschiedenen Stufen durchgeführt werden. Die auf diese Weise erzeugten Diffusionsschichten können in vorteilhafter Weise etwa 20 bis $150 \mu m$ dick sein.

Zeichnung

Zwei Ausführungsbeispiele der Erfindung sind in der Zeichnung dargestellt, und zwar in

Fig. 1 ein unter Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestelltes Sensorelement im Schema und in

Fig. 2 eine unter Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellte, einen Tunnel aufweisende

Grenzstromsonde im Schema.

Das in Fig. 1 schematisch dargestellte Sensorelement 1, das sich z. B. zur Herstellung eines elektrochemischen Meßfühlers für die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in Gasen, insbesondere in Abgasen von Verbrennungsmotoren, eignet, besteht im wesentlichen aus einem keramischen, gegebenenfalls vorgesinterten YSZ-Sondenkörper 2 mit einer Innenelektrode 3 und einer Außenelektrode 4 mit Leiterbahnanschlüssen, wie durch 4' angedeutet, Leiterbahnen, von denen nur die Leiterbahn 5 der Außenelektrode dargestellt ist, einer Deckschicht 6 und einer porösen Schutzschicht 7.

Zur Ausbildung elektrisch isolierender Schichten oder Bereiche in dem Sondenkörper 2 unter den Leiterbahnen wird z. B. in Dickschichttechnik eine Paste oder Suspension aufgebracht, die außer der leitfähigen Komponente, z. B. einer Pt-Cermetpaste, ein 5- oder höherwertiges Kation, z. B. Nb in Form von Nb_2O_5 enthält, das man durch Erhitzen z. B. auf Temperaturen von $1350-1450^\circ\text{C}$ in den Sondenkörper eindiffundieren läßt. Mindestens unter der Leiterbahn 5 soll nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eine elektrisch isolierende Schicht erzeugt werden.

Die in Fig. 2 schematisch im Schnitt dargestellte Grenzstromsonde besteht im wesentlichen aus zwei Plättchen oder Folien 8 und 8' aus einem für Grenzstromsonden dieses Typs üblichen, O^{2-} -Ionen leitenden Festelektrolyten, z. B. aus stabilisiertem Zirkondioxid, den ringförmigen Pumpelektroden 9 und 10 mit den Leiterbahnen 9' bzw. 10', dem Tunnel 11 und dem Gaszuführungsloch 12. Die Pumpelektroden 9 und 10 bestehen vorzugsweise aus Platin oder aus einem Gemisch aus Platin und stabilisiertem Zirkondioxid. Sie werden über die Leiterbahnen 9' und 10' an eine nicht dargestellte Spannungsquelle, z. B. eine Batterie mit einer konstanten Arbeitsspannung im Bereich von 0,5 bis 1 V, angeschlossen.

Die Herstellung einer derartigen Grenzstromsonde kann mittels an sich bekannter Druckverfahren, insbesondere Siebdruckverfahren, erfolgen, bei dem Pumpelektroden und Leiterbahnen, auf Festelektrolytplättchen oder -folien aufgedruckt, die Plättchen oder Folien zusammenlaminiert und der Tunnel durch Ausbrennen geeigneter Hohlraumbildner, z. B. einem Polyurethanpulver, Theobromin oder einem mit Ruß gefüllten plastischen Material erzeugt wird. Dabei können Arbeitsmethoden angewandt werden, wie sie beispielsweise aus der DE-OS 30 17 947 bekannt sind. Gegebenenfalls kann vor der Elektrode 9 eine als Diffusionsbarriere für das Meßgas wirkende Füllung eingebracht werden.

Zur Ausbildung eines elektrisch isolierenden Bereichs in den Plättchen oder Folien 8 und 8' zwischen Leiterbahn 9' und/oder 10' und dem Festelektrolytsubstrat wird erfindungsgemäß eine Paste oder Suspension verwendet, die außer dem eigentlichen Leiterbahnmaterial, z. B. Pt-Cermet, eine Verbindung mit einem 5- oder höherwertigen Kation des bereits beschriebenen Typs enthält, die man durch Erhitzen, z. B. auf Temperaturen im Bereich von $1350-1450^\circ\text{C}$ in das Festelektrolytsubstrat eindiffundieren läßt.

Beschreibung der Ausführungsbeispiele

Die folgenden Beispiele dienen der näheren Erläuterung der Erfindung.

Beispiel 2

Dieses Beispiel beschreibt die Erzeugung von Durchkontaktierungen für Schichtheizleiter eines Planarsensors. Bei der Herstellung eines Planarsensors müssen die beiden Zuleitungen eines zwischen zwei zusammenlaminierten Festelektrolytsubstraten, z. B. YSZ-Substraten eingebetteten Pt-Cermet-Schichtheizleiters elektrisch gegenüber den Festelektrolytsubstraten isoliert über Durchkontaktierungslöcher herausgeführt werden, da bei erhöhten Anwendungstemperaturen an den Durchkontaktierungen von z. B. 250°C unter Gleichspannungsbeanspruchung, z. B. 13 Volt eine elektrolitische Zersetzung des Festelektrolytsubstrates einsetzen kann, die schließlich zum Kurzschluß zwischen den beiden Kontaktierungen führt.

Es wurde eine Paste für die Beschichtung der Durchkontaktierungslöcher der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

85 Gew.-Teile Pt-Pulver (spez. Oberfläche ca. $3\text{ m}^2/\text{g}$)
15 Gew.-Teile Nioboxid Nb_2O_5 (spez. Oberfläche ca. $8\text{ m}^2/\text{g}$).

Es wurden 8 Gew.-Teile Polyvinylbutyral als Binder, 4 Gew.-Teile Dibutylphthalat als Weichmacher und 50 Gew.-Teile Butylcarbitol als Lösungsmittel zugesetzt, daß eine gut verarbeitbare Paste erhalten wurde. Nach Ausstanzen der Durchkontaktierungslöcher aus der Festelektrolyt laminatfolie wird die ungesinterte Festelektrolyt laminatfolie durch Einsaugen der zuvor bereiteten Paste mittels Unterdruck auf der Wandung der Durchkontaktierungslöcher beschichtet. Nach Aufbringen von Dickschichtheizleitern, Elektroden-schichten, Isolationsschichten und ggf. weiteren Schichten oder Schichtsystemen und gegebenenfalls nach zwischengeschalteten Trockenprozessen wird der Planarsensor in einem ggf. abgestuften Laminierungsprozeß zusammengefügt und anschließend bei einer maximalen Sinter-temperatur von 1380°C , bei einer Haltezeit bei Maximaltemperatur von 4 Stunden, insgesamt 30 Stunden lang gesintert.

Beim Sintern diffundieren Nb^{5+} -Ionen in die unter den beschichteten Stellen liegenden Teile des Festelektrolytsubstrates unter Ausbildung einer elektrisch-isolierenden Zwischenschicht, die im vorliegenden Fall etwa $50\text{ }\mu\text{m}$ dick war.

Beispiel 2

Das in Beispiel 1 beschriebene Verfahren wurde wiederholt, jedoch unter Verwendung einer Beschichtungsmasse der folgenden Zusammensetzung:

85 Gew.-Teile Pt-Pulver
14,7 Gew.-Teile Nioboxid Nb_2O_5 -Pulver
0,3 Gew.-Teile Nioboxid als Niobethoxid $\text{Nb}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_5$ (Schmelzpunkt 6°C , ca. 41,8 Gew.-% Nb_2O_5) sowie Binder, Weichmacher und Lösungsmittel gemäß Beispiel 1.

Beispiel 3

Das in Beispiel 1 beschriebene Verfahren wurde wiederholt, jedoch wurde diesmal eine Pt-Paste aus folgenden Bestandteilen verwendet:

85 Gew.-Teile Pt-Pulver ($3\text{ m}^2/\text{g}$)

12 Gew.-Teile Nb_2O_5 -Pulver ($8 \text{ m}^2/\text{g}$)
3 Gew.-Teile ZrO_2 -Pulver ($8 \text{ m}^2/\text{g}$)

sowie Binder, Weichmacher und Lösungsmittel gemäß Beispiel 1. Der Zusatz des ZrO_2 -Pulvers erfolgte, um eine bessere Schichthftung zu erreichen und um die O^{2-} -Ionenleitfähigkeit auf der Nb_2O_5 -reichen Seite der Isolationsschicht zu unterdrücken.

Beispiel 4

Das in Beispiel 1 beschriebene Verfahren wurde unter Verwendung einer Cermet-Paste der folgenden Zusammensetzung wiederholt:

85 Gew.-Teile Pt-Pulver ($3 \text{ m}^2/\text{g}$)
12,5 Gew.-Teile Nb_2O_5 -Pulver ($8 \text{ m}^2/\text{g}$)
2,5 Gew.-Teile Al_2O_3 -Pulver ($10 \text{ m}^2/\text{g}$)

sowie Binder, Weichmacher und Lösungsmittel gemäß Beispiel 1. Der Zusatz des Al_2O_3 -Pulvers erfolgte wiederum zur Verbesserung der Schichthftung.

Beispiel 5

Dieses Beispiel beschreibt die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung eines Sensorelements, wie es schematisch in Fig. 1 dargestellt ist.

Auf einen gegebenenfalls vorgesinterten Sondenkörper oder Sondenstein 2 aus YSZ-Keramik (mit Yttrium stabilisiertes ZrO_2) wird zunächst die Innenelektrode 3 aufgebracht, die dem Vergleichsgas Luft ausgesetzt wird. Sie kann z. B. aus einem Gemisch aus 80 Vol.-% einer Palladium-Platin-Legierung mit 20 Gew.-% Platin und 20 Vol.-% stabilisiertem Zirkondioxidpulver hergestellt werden. Weiterhin wird unmittelbar auf den Sondenkörper oder Sondenstein 2 die Außenelektrode 4 aufgebracht. Sie kann aus einer Pt-Cermet- oder Pt/Rh-Cermetmischung, beispielsweise aus einer Mischung aus 80 Vol.-% einer Platin-Rhodium-Legierung mit 10 Gew.-% Rhodium und 20 Vol.-% stabilisiertem Zirkondioxidpulver erzeugt werden. Der Auftrag der Elektroden kann in Dickschichttechnik, z. B. Tauchen, Drucken oder Spritzen erfolgen.

In einer weiteren Verfahrensstufe werden die Leiterbahnen erzeugt, wozu zumindest für die Leiterbahn 5 der Außenelektrode 4 eine Paste oder Suspension mit einem 5- oder höherwertigen Kation, z. B. in Form eines Oxids, wie Nb_2O_5 , verwendet wird. Beispielsweise kann eine Pt-Cermetpaste, z. B. der in Beispiel 4 angegebenen Zusammensetzung, verwendet und in Dickschichttechnik aufgebracht werden. Auf die Leiterbahn 5 kann dann eine Deckschicht 6 aus mit Yttrium stabilisiertem Zirkondioxid (YSZ) aufgebracht werden, wozu ebenfalls die Dickschichttechnik angewandt werden kann. Daraufhin kann das Sensorelement einer thermischen Nachbehandlung unterworfen werden, die eine Isolationsschicht zwischen der Leiterbahn 5 und dem Sondenkörper 2 sowie zwischen Leiterbahn 5 und Deckschicht 6 bzw. in der Deckschicht 6 selbst erzeugt. Zu diesem Zweck kann das Sensorelement z. B. 4 Stunden auf eine Temperatur im Bereich von 1400°C erhitzt werden. Abschließend kann auf das gesinterte Sensorelement die poröse Schutzschicht 7 aufgebracht werden. Die Schutzschicht 7 kann z. B. aus Magnesium-Spinell erzeugt werden und plasmagespritzt sein. Das fertige Sensorelement kann dann mittels eines Dichtungsringes in ein Sensorgehäuse üblichen Typs eingepaßt werden.

Zwischen Leiterbahn 5 und Sensorgehäuse läßt sich auf diese Weise ein Übergangswiderstand von mehr als 100Ω bei einer Gehäusetemperatur im Bereich des Dichtrings von 450°C erzielen. Die Außenelektrode 4 kann so weitgehend fremdpotentialfrei über die Leiterbahn 5 an der Stirnseite des Sondensteins 2 kontaktiert werden.

Beispiel 6

Zur Herstellung einer Grenzstromsonde des in Fig. 2 beschriebenen Typs wurde zur Ausbildung der Leiterbahnen eine Pt-Cermetpaste der in Beispiel 1 beschriebenen Zusammensetzung verwendet. Die Erzeugung der elektrisch isolierenden Schicht im Festelektrolytsubstrat unter der Leiterbahn 10' bzw. um die Leiterbahn 9' herum erfolgte durch 3stündiges Erhitzen auf eine Temperatur von 1380°C .

Beispiel 7

Zur Erzeugung von elektrisch isolierenden Deckschichten und Zwischenschichten zur galvanischen Entkopplung von Heizern und Sensoren in einem Sensorelement wurde eine Mischung aus

80 Gew.-Teilen Nb_2O_5 -Pulver und
20 Gew.-Teilen ZrO_2 -Pulver

verwendet. Der Einsatz der Mischung erfolgte unter Verwendung eines Bindemittelsystems, wie in Beispiel 1 beschrieben.

Robert Bosch GmbH, Stuttgart; Antrag vom 7.8.1987
 "Verfahren zur Erzeugung von elektrisch-isolierenden
 Schichten in oder auf O²-Ionen leitenden Festelektrolyten
 Zusammensetzung zur Durchführung des Verfahrens"

Nummer:

Int. Cl. 4:

Anmeldetag:

Offenlegungstag:

37 26 479

C 04 B 35/00

8. August 1987

16. Februar 1989

21 356

16

3726479

FIG. 1

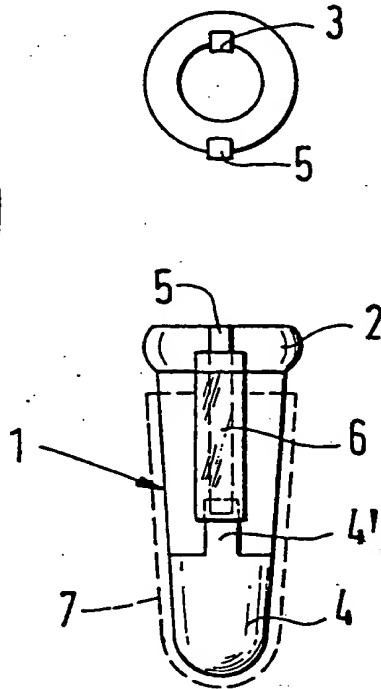


FIG. 2

